(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



| 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 1888 | 188

(43) 国際公開日 2005年8月18日(18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2005/075053 A1

(51) 国際特許分類7: B01D 39/14, 53/94, B01J 35/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002656

(22) 国際出願日: 2005年2月10日(10.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-033924 2004年2月10日(10.02.2004)

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会 社キャタラー (CATALER CORPORATION) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

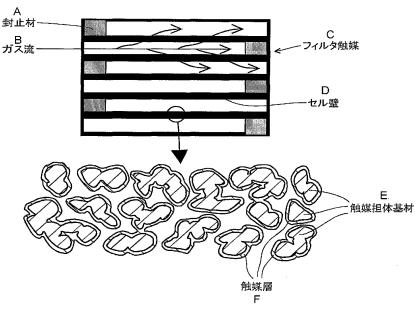
Shizuoka (JP). トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JI-DOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛 知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 辻誠(TSUJI, Makoto) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県小笠郡大東町千浜 7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 沖 大祐 (OKI, Daisuke) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県小笠 郡大東町千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 大河原 誠治 (OKAWARA, Seiji) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動 車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 大川 宏 (OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知 県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (JP).

/続葉有/

(54) Title: FILTER CATALYST

(54) 発明の名称: フィルタ触媒



A... SEALING MATERIAL

D... CELL WALL

B... GAS FLOW

E... CATALYST SUPPORTING BASE

C... FILTER CATALYST

F... CATALYST LAYER

(57) Abstract: Disclosed is a filter catalyst wherein occlusion of air holes by a catalyst layer is suppressed. A filter catalyst comprising a catalyst supporting base and a catalyst layer is characterized by having micropores of 1-20 μ m with a porosity of not less than 11%. The filter catalyst has such an effect that increase in the pressure loss can be suppressed when sufficient particulate deposits are thereon.

触媒層による通気孔の閉塞が抑制されたフィルタ触媒を提供すること。 本発明のフィルタ触媒は、 触媒担体基材と、触媒層と、を有するフィルタ触媒において、1



- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護 が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), $\exists \neg \neg \neg \lor \land$ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

明細書

フィルタ触媒

技術分野

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれている物質のうち少なくともパティキュレートを除去し、排気ガスを浄化するフィルタ触媒に関する。

背景技術

ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガスには、パティキュレートが含まれている。パティキュレートには、人体に有害な物質が含まれており、これを除去することが環境上の課題となっている。

パティキュレートの除去には、フィルタ触媒が用いられている。フィルタ触媒は、たとえば、特開平8-332329号公報、特開平9-158710号公報、特開平9-173866号公報、特開平9-220423号公報、特開平9-276708号公報、特開2002-295228号公報および特開2001-187344号公報に示されている。

従来のフィルタ触媒は、連続した細孔を有する多孔質セラミックスよりなる触 媒担体基材上に、アルミナ等よりなる担持層と、担持層に担持した触媒金属とか らなる触媒層を形成した構造を有している。そして、フィルタ触媒は、触媒担体 基材の連続した細孔から形成された通気孔を排気ガスが通過するときに、パティ キュレートを捕捉する。触媒層が捕捉したパティキュレートを分解する。このと き、フィルタ触媒に排気ガスが通過できる程度の開口径の通気孔が形成されてい ないと、捕捉したパティキュレートが堆積し、排気ガスの通過時に圧損が生じる。 圧損を抑えるために通気孔を大きくすると、パティキュレートを捕捉できなくな る。

従来のフィルタ触媒においては、触媒担体基材上に形成された触媒層が触媒担体基材の細孔の開口径を狭くして通気孔が十分な開口径を有さなくなったり、通気孔が開口しなくなる(閉塞する)という問題があった。具体的には、フィルタ触媒の触媒層は、アルミナ等を有するスラリーを調製し、このスラリーを触媒担体基材に塗布し、乾燥・焼成することで担持層を形成し、その後触媒金属を担持させることで製造されている。スラリーの触媒担体基材への塗布時には、スラリーが触媒担体基材の細孔の内部にまで十分に分散しないため、触媒担体基材の細孔の開口部近傍に偏って存在するようになっていた。この状態で乾燥・焼成して触媒層が形成されるため、通気孔の開口部の縮径や閉塞が生じ、フィルタ触媒として十分な通気孔が形成できなくなっていた。

発明の開示

本発明は上記実状に鑑みてなされたものであり、触媒層による通気孔の閉塞が抑制されたフィルタ触媒を提供することを課題とする。

上記課題を解決するために本発明者らはフィルタ触媒について検討を重ねた結果、数μm規模の細孔はパティキュレートを捕捉して堆積させたときに堆積したパティキュレートが圧損を生じさせることに着目し、本発明をなすに至った。

本発明のフィルタ触媒は、連続した細孔を有する耐熱性多孔質体よりなる触媒担体基材と、触媒担体基材の表面上に形成されたパティキュレートを燃焼する触媒層と、を有するフィルタ触媒において、 $1\sim20~\mu$ mの細孔を11%以上の気孔率で有することを特徴とする。なお、本発明においては、細孔径および気孔率は、水銀圧入法を用いて測定した値を用いた。

触媒層が、耐熱性酸化物粉末のスラリーを調製し、スラリーを触媒担体基材にコートし、乾燥、焼成してなる担持層を有し、スラリーに分散した粉末の全体量を100wt%としたときに、 1μ m以下の粒径の耐熱性酸化物粉末が70wt%以上で含まれることが好ましい。

スラリーに分散した耐熱性酸化物粉末は、粒径累積分布の70%粒径値(D70)が1μm以下であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、触媒担体基材の端面を示した上面図である。

図 2 は、実施例 $1 \sim 3$ および比較例 $1 \sim 3$ のフィルタ触媒の $1 \sim 2$ 0 μ mの細孔径の気孔率を示したグラフである。

図 3 は、実施例 $1 \sim 3$ および比較例 $1 \sim 3$ のフィルタ触媒の 2 $0 \sim 7$ 0 μ mの 細孔径の気孔率を示したグラフである。

図4は、実施例1のフィルタ触媒の拡大断面図である。

図5は、比較例1のフィルタ触媒の拡大断面図である。

図6は、比較例2のフィルタ触媒の拡大断面図である。

図 7 は、実施例 $1 \sim 3$ および比較例 $1 \sim 3$ のフィルタ触媒の圧損の測定結果を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、前記発明をさらに具体的にした発明やこれら発明の実施の形態について説明する。

(発明の実施の形態)

本発明のフィルタ触媒は、触媒担体基材と、触媒層と、を有する。

触媒担体基材は、連続した細孔を有する耐熱性多孔質体よりなる。触媒担体基 材の連続した細孔から排気ガスが通過する通気孔が形成される。

触媒層は、触媒担体基材の表面上に形成されパティキュレートを捕捉するとともに捕捉したパティキュレートを燃焼する。触媒層がパティキュレートを捕捉し 燃焼することで、排気ガス中のパティキュレートを除去できる。

本発明のフィルタ触媒は、 $1\sim20\mu$ mの細孔を11%以上の気孔率で有する。 $1\sim20\mu$ mの細孔を11%以上の気孔率で有することで、圧損を上昇させることなくパティキュレートの捕捉を行うことができ、捕捉したパティキュレートを燃焼できるようになる。

具体的には、フィルタ触媒において排気ガスは、フィルタ触媒のセル壁に開口した触媒担体基材の細孔から形成された通気孔を通過する。そしてこのとき、パティキュレートは、触媒層に捕捉される。そして、パティキュレートの捕捉には、特に20μm以下の細孔径の細孔が寄与している。本発明のフィルタ触媒は、細

孔径を規制し、1~20μm以下の径の細孔を11%以上と高い気孔率で有することで、圧損を大幅に上昇させることなくパティキュレートの除去を行うことが可能となっている。

触媒層は、フィルタ触媒において捕捉したパティキュレートを燃焼できるものであれば特に限定されるものではない。触媒層は、耐熱性無機酸化物よりなる担持層と、担持層に担持された触媒金属と、からなることが好ましい。

担持層を形成する耐熱性無機酸化物としては、 $A1_2O_3$, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 などの遷移金属酸化物、希土類元素酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物やこれらの複合酸化物の一種以上をあげることができる。また、触媒金属としては、Pt, Pd, Rh, Ir, Ag, Au等の貴金属の少なくとも一種をあげることができる。

触媒層が、耐熱性酸化物粉末のスラリーを調製し、スラリーを触媒担体基材にコートし、乾燥、焼成してなる担持層を有し、スラリーに分散した粉末の全体量を100wt%としたときに、 1μ m以下の粒径の耐熱性酸化物粉末が70wt%以上で含まれることが好ましい。 1μ m以下の粒径の耐熱性酸化物粉末が70wt%以上で含まれたスラリーを用いて担持層が形成されたことで、触媒層の通気孔の細孔径を規制することができる。

詳しくは、スラリーを構成する耐熱性酸化物粉末の粒径が規定されることで、 触媒担体基材の表面に均一な厚さでスラリーをコートすることが可能となり、こ のスラリーを乾燥焼成してなる担持層が所定の径の細孔を有することとなる。す なわち、触媒担体基材自体が有している細孔の表面にも触媒層を均一な厚さで形 成することができるため、触媒担体基材の細孔を触媒層が閉塞しなくなり、所定 の径の細孔を有することとなる。

また、触媒層が耐熱性酸化物粉末のスラリーを調製し、スラリーを触媒担体基材にコートし、乾燥、焼成してなる担持層を有するときに、スラリーに分散した耐熱性酸化物粉末は、粒径累積分布の70%粒径値(D70)が 1μ m以下であることが好ましい。小さな粒径の耐熱性酸化物粉末からなるスラリーは、触媒担体基材の細孔の内部にまで容易に侵入できるため、細孔の内表面も含めた触媒担体基材の表面に均一な厚さで塗布されるようになる。そして、スラリーが触媒担体基材の表面に均一な厚さで塗布された状態で乾燥、焼成されることで、所定の径の細孔を形成できる。

また、触媒担体基材は、触媒層がその表面に形成されるものであり、触媒層を形成したときに所望の細孔径の細孔を形成できる基材であれば特に限定されるものではない。触媒担体基材は、 10μ m以上の細孔径の細孔を50%以上の気孔率で有することが好ましく、さらに 20μ m以上の細孔径の細孔を40%以上の気孔率で有することが好ましい。なお、触媒担体基材の細孔の細孔径の上限は、特に限定されるものではないが、過剰に大きくなると触媒層に所望の大きさの細孔径を形成することが困難になる。

また、触媒担体基材は、従来のフィルタ触媒において触媒担体基材として用いられている基材を用いることができる。たとえば、コーディエライト、SiC、

その他の耐熱性のセラミックスよりなるウォールフローDPF (ディーゼルパティキュレートフィルタ)、セラミックスフォームフィルタ、メタル不織布DPFを用いることができる。

本発明のフィルタ触媒は、触媒担体基材および触媒層を有し、上記構成を有するものであればその材質および製造方法が特に限定されるものではない。

担持層を形成する耐熱性無機酸化物としては、A12O3, SiO2, TiO2, ZrO2, CeO2などの遷移金属酸化物、希土類元素酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物やこれらの複合酸化物の一種以上をあげることができる。また、触媒金属としては、Pt, Pd, Rh, Ir, Ag, Au 等の貴金属の少なくとも一種をあげることができる。

本発明のフィルタ触媒は、たとえば、以下の製造方法により製造することができる。

まず、担持層の原料となる酸化物からスラリーを調製する。このとき、スラリーを構成する酸化物粒子は、酸化物粒子の全量を100wt%としたときに、 1μ m以下の粒径の粒子が 70wt%以上となるように調製された。

このスラリーを触媒担体基材にコーティングした。触媒担体基材の(見かけの)容積1リットルあたりのコート量(酸化物粒子換算)が、 1μ m以下の粒径の粒子が $70\sim90$ w t %の場合には150 g以下が好ましく、90 w t %を超えると200 g以下であることが好ましい。コート量は、コーティングの前後の重量から求める。

触媒担体基材へのスラリーのコーティングは、スラリーを触媒担体基材の表面に塗布した後に、余分なスラリーを吹き払うことでなされる。その後、スラリーを乾燥させた後に焼成して担持層を形成する。つづいて、触媒金属水溶液に浸漬、焼成して触媒金属を担持させる。

以上の手順により、本発明のフィルタ触媒を製造することができる。 実施例

以下、実施例を用いて本発明を説明する。

本発明の実施例としてフィルタ触媒の製造を行った。

(実施例1)

まず、アルミナ(A 1 $_2$ O $_3$)粉末 1 5 0 g 、水 2 0 0 g を秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末全体を 1 0 0 w t %としたときに、 1 μ m以下の粒径の粒子が 7 7 %となっていた。

つづいて、スラリーを触媒担体基材にコートした。触媒担体基材は、厚さが300 μ mのセル壁で区画されたセルを48セル/cm² (約300 \pm 0 π) で軸方向に有する略円柱状の見かけの容積が35cm³のコーディエライト製の触媒担体基材 (株式会社デンソー製) である。この触媒担体基材 1は、各セルの両端部に形成された2つの開口部のうち1つは、封止材2によって交互に封止されている。つまり、多数あるセルのうち、約半数のものは一方の端面において開口し、残りのものは他方の端面において開口している。触媒担体基材1の端

面において、封止されたセル2と開口したセル3とが交互に並んでいる。従って、 触媒担体基材1の端面は、市松模様状になっている。触媒担体基材1を図1に示 した。

スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例において過剰なスラリーの除去は、一方の端部を大気圧に他方の端部を(大気圧-10KPa)の圧力として両端の圧力差が10KPaとなるようにした状態で5~30秒間保持してスラリーを吸引し、その後、他方の端部の圧力を大気圧側に戻し5~30秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされた。この圧力変動は、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本実施例の製造時における圧力変動は、両端部のそれぞれの端部側からスラリーの吸引を行ったため2回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150gの担持量でアルミナが担持された。

そして、1.5g/LでPtを含むPt 硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350 で 1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 3g の担持量でPt が担持された。このPt は、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

そして、50g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7g(0.1mol)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNOx吸蔵成分としてはたらく。

以上の手順により、実施例1のフィルタ触媒が製造された。

(実施例2)

スラリーのアルミナをチタニア(TiO_2)のみで形成した以外は、実施例 1 と同様にして本実施例のフィルタ触媒を製造した。

チタニア粉末150g、水200gを秤量し、チタニア粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。チタニア粉末全体を100wt%としたときに、 $1\mu m$ 以下の粒径の粒子が85%となっていた。

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例においてスラリーの除去は、一方の端部を大気圧に他方の端部を(大気圧-10KPa)の圧力として両端の圧力差が10KPaとなるようにした状態で5~30秒間保持してスラリーを吸引し、その後、他方の端部の圧力を大気圧に戻し5~30秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされた。この圧力変動は、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返さ

れた。なお、本実施例の製造時には、実施例1のときと同様に圧力変動は2回であった。また、焼成は、500で1時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、スラリーのコート前より 5.3 g 増加していた。すなわち、触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 1 5 0 g の担持量でチタニアが担持された。

そして、1.5g/LでPtを含むPt 硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350 で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 3 g の担持量でPt が担持された。このPt は、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

以上の手順により、実施例2のフィルタ触媒が製造された。

(実施例3)

スラリーのアルミナのコート量を 7 5 g とした以外は、実施例 1 と同様にして本実施例のフィルタ触媒を製造した。

アルミナ粉末150g、水200gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末全体を100wt%としたときに、 1μ m以下の粒径の粒子が77%となっていた。

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例において過剰なスラリーの除去は、一方の端部を大気圧に他方の端部を(大気圧-10 KPa)の圧力として両端の圧力差が10 KPaとなるようにした状態で $5\sim30$ 秒間保持してスラリーを吸引し、その後、他方の端部の圧力を大気圧に戻し $5\sim30$ 秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされた。この圧力変動は、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本実施例の製造時には、圧力変動は4回であった。また、焼成は、500 $\mathbb C$ で 1 時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、スラリーのコート前より2.6g増加していた。すなわち、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり75gの担持量でアルミナが担持された。

そして、1.5g/LでPtを含むPt 硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350 で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 3 g の担持量でPt が担持された。このPt は、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

そして、50g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500 で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7g(0.1mo1)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNOx吸蔵成分としてはたらく。

以上の手順により、実施例3のフィルタ触媒が製造された。 (比較例1)

アルミナ粉末150g、水200gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末全体を100wt%としたときに、 $1\mu m$ 以下の粒径の粒子が77%となっていた。

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、コーティングスラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本比較例において過剰なスラリーの除去は、加圧されたエアーをセル内に吹き付けるエアーブローを繰り返すことでなされた。このエアーブローは、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本比較例の製造時には、エアーブローは3回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150gの担持量でアルミナが担持された。

そして、1.5g/LでPtを含むPt 硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350 で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 3 g の担持量でPt が担持された。このPt は、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

そして、50g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500 で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7g(0.1mol)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNOx吸蔵成分としてはたらく。

以上の手順により、比較例1のフィルタ触媒が製造された。

(比較例2)

アルミナ粉末150g、水200gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末全体を100wt%としたときに、 1μ m以下の粒径の粒子が10%となっていた。

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。 スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去し後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本比較例において過剰なスラリーの除去は、比較例1と同様のエアーブローを繰り返すことでなされた。このエアーブローは、触媒担体基材に塗布されたス

ラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本比較例の製造時には、エアーブローは3回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150gの担持量でアルミナが担持された。

そして、1. 5 g/LでP t を含むP t 硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350 で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 3 g の担持量でP t が担持された。このP t は、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

そして、50g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500 Cで1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7g(0.1mo1)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNOx吸蔵成分としてはたらく。

以上の手順により、比較例2のフィルタ触媒が製造された。 (比較例3)

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本比較例において過剰なスラリーの除去は、比較例1と同様のエアーブローを繰り返すことでなされた。このエアーブローは、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本比較例の製造時には、エアーブローは4回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 7 5 g の担持量でアルミナが担持された。

そして、50 g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7 g (0.1 mol)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNOx吸蔵成分としてはたらく。

以上の手順により、比較例3のフィルタ触媒が製造された。 (実施例4)

粒径分布が制御されたアルミナ粉末を用いた以外は実施例1と同様にして本実 施例のフィルタ触媒を製造した。

まず、アルミナ($A1_2O_3$)粉末150g、水200gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末の粒度分布を測定したところ、 $D70は0.88\mu$ mであった。

粒度分布の測定は、粒度分布測定装置(堀場製作所製、商品名:LA500)を用いて行われた。粒度分布測定装置による測定は、純水約300m1中に0.1gの試料を懸濁させた懸濁液を調製し、この懸濁液に超音波を10分間照射して測定試料を十分に分散させた後に行われた。

つづいて、スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例において過剰なスラリーの除去は、一方の端部を大気圧に他方の端部を(大気圧-10 K Pa)の圧力として両端の圧力差が10 K Paとなるようにした状態で $5\sim30$ 秒間保持してスラリーを吸引し、その後、他方の端部の圧力を大気圧側に戻し $5\sim30$ 秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされた。この圧力変動は、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本実施例の製造時における圧力変動は、両端部のそれぞれの端部側からスラリーの吸引を行ったため2回であった。また、焼成は、500 $\mathbb C$ で 1 時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150gの担持量でアルミナが担持された。

そして、1.5g/LでPtを含むPt 硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350 で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 3g の担持量でPt が担持された。このPt は、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

以上の手順により、実施例4のフィルタ触媒が製造された。

(実施例5)

粒径分布が制御されたチタニア粉末を用いた以外は実施例2と同様にして本実施例のフィルタ触媒を製造した。

チタニア粉末150g、水200gを秤量し、チタニア粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。チタニア粉末の粒度

分布を測定したところ、D70は0.92μmであった。

スラリーを実施例 1 において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例においてスラリーの除去は、一方の端部を大気圧に他方の端部を(大気圧-10 KPa)の圧力として両端の圧力差が10 KPaとなるようにした状態で $5\sim30$ 秒間保持してスラリーを吸引し、その後、他方の端部の圧力を大気圧に戻し $5\sim3$ 0 秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされた。この圧力変動は、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本実施例の製造時には、実施例1 のときと同様に圧力変動は2 回であった。また、焼成は、500 $\mathbb C$ で1 時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、スラリーのコート前より5.3g増加していた。すなわち、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150gの担持量でチタニアが担持された。

そして、1.5g/LでPtを含むPt 硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350 で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 3g の担持量でPt が担持された。このPt は、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

そして、50g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7g(O.1mol)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNOx吸蔵成分としてはたらく。

以上の手順により、実施例5のフィルタ触媒が製造された。

(実施例6)

粒径分布が制御されたアルミナ粉末を用いた以外は実施例3と同様にして本実施例のフィルタ触媒を製造した。

アルミナ粉末150g、水200gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末の粒度分布を測定したところ、 $D70は0.88\mu$ mであった。

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例において過剰なスラリーの除去は、一方の端部を大気圧に他方の端部を(大気圧-10 KPa)の圧力として両端の圧力差が10 KPaとなるようにした状態で5~30秒間保持してスラリーを吸引し、その後、他方の端部の圧力を大気圧に戻し5~30秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされた。この圧力変動は、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本実施例の製造時には、圧力変動は4回であった。また、焼

成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、スラリーのコート前より2.6g増加していた。すなわち、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり75gの担持量でアルミナが担持された。

そして、1.5g/LでPtを含むPt 硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350 で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 3g の担持量でPt が担持された。このPt は、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

そして、50g/LでBaを含むBam酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7g(0.1mol)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNOx吸蔵成分としてはたらく。

以上の手順により、実施例6のフィルタ触媒が製造された。

(比較例4)

アルミナ粉末150g、水200gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末の粒度分布を測定したところ、 $D70は1.5\mu$ mであった。

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、コーティングスラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本比較例において過剰なスラリーの除去は、加圧されたエアーをセル内に吹き付けるエアーブローを繰り返すことでなされた。このエアーブローは、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本比較例の製造時には、エアーブローは3回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150gの担持量でアルミナが担持された。

そして、1.5g/LでPtを含むPt硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり3gの担持量でPtが担持された。このPtは、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

そして、50g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500 で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7g(0.1mol)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNOx吸蔵成分としてはたらく。

以上の手順により、比較例4のフィルタ触媒が製造された。

(比較例5)

アルミナ粉末150g、水200gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末の粒度分布を測定したところ、D70は3.8 μ mであった。

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去し後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本比較例において過剰なスラリーの除去は、比較例1と同様のエアーブローを繰り返すことでなされた。このエアーブローは、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本比較例の製造時には、エアーブローは3回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150gの担持量でアルミナが担持された。

そして、1.5g/LでPtを含むPt 硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350 で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 3g の担持量でPt が担持された。このPt は、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

そして、50g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7g(O.1mol)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNOx吸蔵成分としてはたらく。

以上の手順により、比較例5のフィルタ触媒が製造された。

(比較例 6)

アルミナ粉末75g、水200gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末の粒度分布を測定したところ、D70は1. 5μ mであった。

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本比較例において過剰なスラリーの除去は、比較例1と同様のエアーブローを繰り返すことでなされた。このエアーブローは、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本比較例の製造時には、エアーブローは4回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり75gの担持量でアルミナが担持された。

そして、1.5g/LでPtを含むPt硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコ

ートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350 で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 3 g の担持量で P t が担持された。この P t は、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

そして、50g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7g(0.1mol)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNOx吸蔵成分としてはたらく。

以上の手順により、比較例6のフィルタ触媒が製造された。 (評価)

実施例 $1 \sim 3$ および比較例 $1 \sim 3$ のフィルタ触媒の細孔構造を水銀ポロシメータ(島津製作所製、商品名:オートポアー9 2 0 0)を用いて測定した。実施例 $1 \sim 3$ および比較例 $1 \sim 3$ のフィルタ触媒の測定結果を表 1 に、実施例 $4 \sim 6$ および比較例 $4 \sim 6$ のフィルタ触媒の測定結果を表 2 に示した。なお、細孔構造の測定における水銀ポロシメータの操作は、 $0 \sim 2$ 0 0 MP a の間で水銀圧入圧力を上昇させていくことで行われた。

[表1]

			細孔径におけ	細孔径における気孔率 (%)						型 [-]
	$1 \sim 5 \\ (\mu \text{ m})$	$5\sim10$ $(\mu\text{ m})$	$1.0 \sim 2.0$ (μ m)	1~20 (μ m)の合計	$\begin{array}{c} 2.0 \sim 4.0 \\ (\mu \text{ m}) \end{array}$	$\begin{array}{c} 4.0 \sim 7.0 \\ (\mu \mathrm{m}) \end{array}$	$7.0 \sim 1.5.0$ $(\mu \text{ m})$	70~150 150~200 1~200μm (μm) (μm) の合計	1~200μm の合計	压顶 (KPa)
実施例1	2.9	2.52	7.84	13.26	19.25	9.02	3.97	0.95	46.45	2.6
実施例2	2.7	3.87	8.23	14.8	20.65	9.34	3.78	0.88	49.45	2.5
実施例3	3.87	4.32	9.55	17.74	24.55	9.45	4.12	0.79	56.65	2.2
比較例1	1.1	1.82	7.70	10.51	22.36	98.6	4.42	1,02.	48.28	3. 2
比較例2	1.07	1.71	8.08	10.86	25.46	10.73	4.96	0	52.01	3.5
比較例3	0.99	1.76	8.14	10.89	26.88	11.22	5.89	0.99	55.87	3. 1

[表2]

			細孔径におい	細孔径における気孔率.(%)	_					<u> </u>
	$1\sim 5$	$5 \sim 10$	$10 \sim 20$	$1 \sim 2.0 \ (\mu \mid 2.0 \sim 4.0)$	20~40	40~70	70~150	150~200 1~200 mm	$1 \sim 2.0.0 \mu \text{m}$	五 益
	(m m)	(m m)	(m m)	m)の合計	(mm)	(m m)	(m m)	(m m)	の合計	(KPa)
実施例4	2. 7	2.41	7.56	12.67	18.30	8.91	3.87	0.93	44.68	2.5
実施例5	2.8	3. 75	8.02	14.57	20.02	9.24	3.65	0.83	48.31	2.3
実施例6	3.6	4.21	9.40	17.21	25.10	9.73	4.30	0.85	57.19	2.2
比較例4	1. 2	1.67	7.53	10.4	22.40	9.78	4.30	1.05	47.93	3. 1
比較例 5	1.	1,65	8.0	10.75	25.10	10.2	4.80	0.10	50.95	3.4
比較例 6	0.95	1.70	8.20	10.85	26.30	11.10	5. 75	0.89	54.89	3. 1

表 1 において示された実施例および比較例のフィルタ触媒の気孔率を 2 0 μ m 以下と 2 0 μ m以上で分け、図 2 および 3 に示した。図 2 には 1 ~ 2 0 μ mの細孔径の気孔率を、図 3 には 2 0 ~ 7 0 μ mの細孔径の気孔率を示した。

表 1 および両図から、実施例 $1\sim3$ のフィルタ触媒は $1\sim2$ 0 μ mの径の細孔が多く存在し、2 $0\sim7$ 0 μ mの径の細孔が少ないことがわかる。また、実施例 3 のフィルタ触媒のように、触媒層の担持量(スラリーのコート量)を少なくしても、 $1\sim2$ 0 μ mの径の細孔が多く存在している。また、表 2 からも同様のことが確認できる。

具体的には、実施例 $1\sim6$ のフィルタ触媒は、図 4 に示したように、触媒担体基材の細孔の大きさによらずに、細孔の内部にまで均一な厚さの触媒層が形成されている。これにより、触媒担体基材の $1\sim2$ 0 μ mの径の細孔は触媒層により細孔径が小さくなり、触媒担体基材の 2 0 μ m以上の径の細孔は触媒層により細孔径が小さくなり 2 0 μ m以下の径の細孔となった。

これに対して、各比較例のフィルタ触媒は、 $1 \sim 20 \mu m$ の径の細孔が少なく、かつ $20 \sim 70 \mu m$ の径の細孔が多く存在している。

具体的には、比較例 1, 3, 4 および 6 のフィルタ触媒は、図 5 に示したように、触媒担体基材の $1\sim20~\mu$ mの径の細孔は触媒層により細孔が閉塞し、触媒担体基材の $20~\mu$ m以上の径の細孔は触媒層が薄く $20~\mu$ m以上の径の細孔として残存した。 さらに、比較例 2 および 5 のフィルタ触媒は、図 6 に示したように、触媒担体基材の $1\sim20~\mu$ mの径の細孔はその開口部に形成された触媒層により細孔が閉塞し、触媒担体基材の $20~\mu$ m以上の径の細孔はその開口部に触媒層が存在するが $20~\mu$ m以上の径の細孔として残存した。なお、図 5 および図 6 は、図 4 のセル壁の拡大断面図と同じ断面を示した図である。

(圧損の測定)

つづいて、実施例および比較例のフィルタ触媒の圧損の測定を行った。

まず、排気量が2リットルの加給式直噴ディーゼルエンジンを有する車両の排気系にフィルタ触媒を設置した。そして、2000 r p m の回転数でトルクが30N・m の定常運転を2時間行った。この定常運転によりフィルタ触媒の見かけの容積1リットルあたり4gのパティキュレートが堆積した。その後、パティキュレートが堆積したフィルタ触媒を取り出し、窒素ガスを流すことができるモデルガス装置に設置して、100℃に加熱した窒素ガスを1分あたり30リットルの流量で流し、フィルタ触媒の前後の圧力センサの測定値から圧損を測定し、測定結果を図7および表1~2にあわせて示した。図7および表1には実施例1~3および比較例1~3の測定結果を、表2には実施例4~6および比較例4~6の測定結果を示した。なお、圧損は、フィルタ触媒の前後の二つの圧力センサにおいて測定された圧力の差から求めた。

図7および表1~2より、各実施例のフィルタ触媒は、各比較例のフィルタ触媒と比較して圧損が低くなっていることが確認された。すなわち、各実施例のフィルタ触媒は、細孔が連続してなる排気ガスが通過する連通孔が残存している。これに対して、各比較例のフィルタ触媒は、連通孔が触媒層により閉塞し、さら

に堆積したパティキュレートが連通孔を閉塞させて圧損を上昇させている。

そして、 1μ m以下の粒径の粒子が7.0 w t %以上を占めてなるアルミナあるいはチタニア粉末を用いて担持層を形成することで、フィルタ触媒が圧損の上昇が抑えられたフィルタ触媒となったことがわかる。また、D7.0が 1μ m以下のアルミナあるいはチタニア粉末を用いて担持層を形成しても、フィルタ触媒が圧損の上昇が抑えられたフィルタ触媒となったことがわかる。

上記各実施例のフィルタ触媒は、パティキュレートの堆積による圧損の上昇が小さいことから、ディーゼルエンジンに高い負荷をかけることなくパティキュレートを捕捉することができる。このため、より多くの量のパティキュレートを捕捉、処理できる効果を有する。

請求の範囲

1. 連続した細孔を有する耐熱性多孔質体よりなる触媒担体基材と、該触 媒担体基材の表面上に形成されたパティキュレートを燃焼する触媒層と、を有す るフィルタ触媒において、

 $1\sim 20~\mu$ mの細孔を11%以上の気孔率で有することを特徴とするフィルタ 触媒。

2. 前記触媒層が、耐熱性酸化物粉末のスラリーを調製し、該スラリーを前記触媒担体基材にコートし、乾燥、焼成してなる担持層を有し、

該スラリーに分散した粉末の全体量を100wt%としたときに、 1μ m以下の粒径の耐熱性酸化物粉末が70wt%以上で含まれる請求項1記載のフィルタ触媒。

3. 前記スラリーに分散した前記耐熱性酸化物粉末は、粒径累積分布の70%粒径値(D70)が1μm以下である請求項1記載のフィルタ触媒。

図1

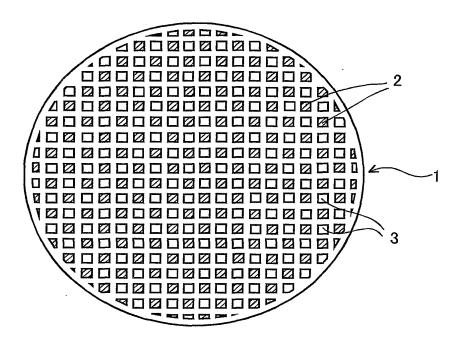
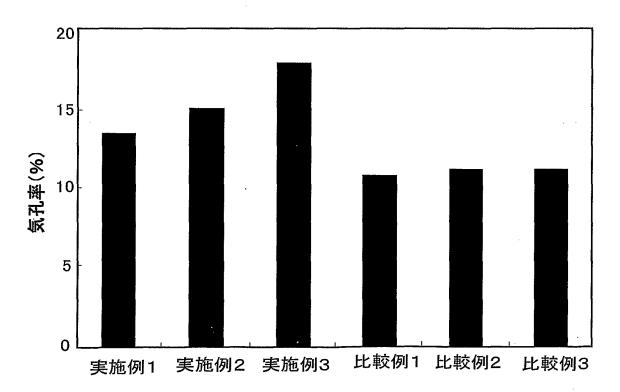
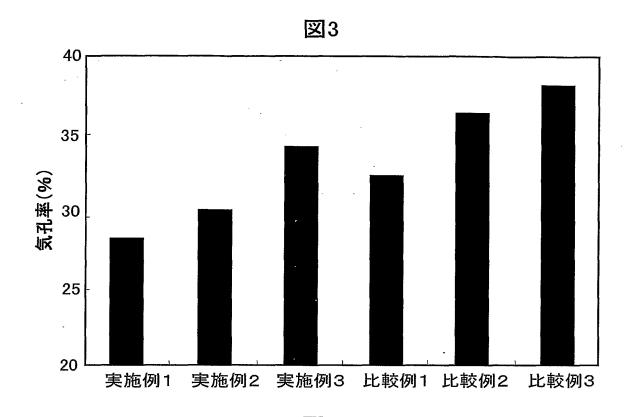


図2





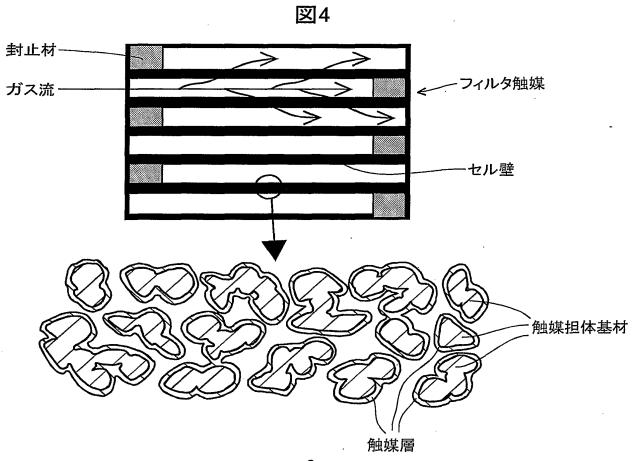


図5

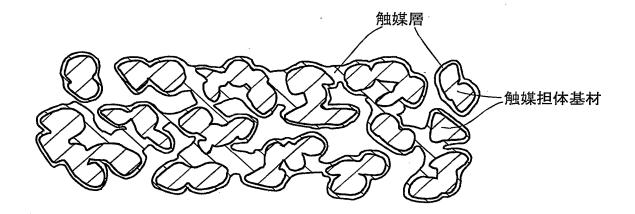


図6

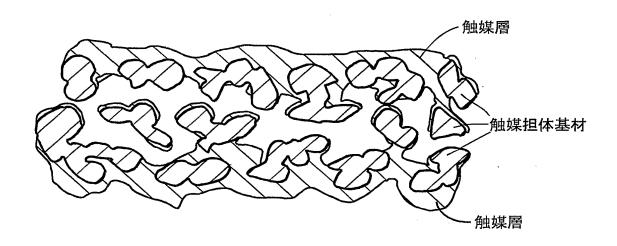
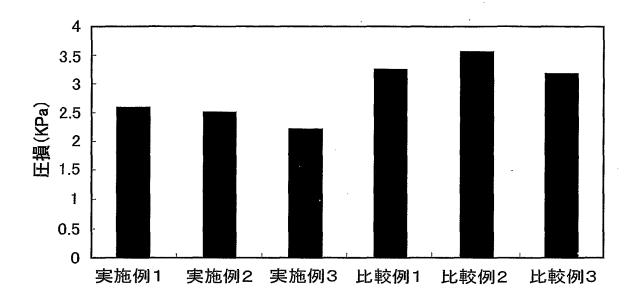


図7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002656

A. CLASSIFIC Int.Cl	CATION OF SUBJECT MATTER B01D39/14, 53/94, B01J35/04		
According to In	ternational Patent Classification (IPC) or to both national	al classification and IPC	
B. FIELDS SE	EARCHED		
Int.Cl	nentation searched (classification system followed by cl ⁷ B01D39/14, 53/94, B01J35/04	• /	
Jitsuyo Kokai J:	itsuyo Shinan Koho 1971-2005 To 	tsuyo Shinan Toroku Koho oroku Jitsuyo Shinan Koho	1996-2005 1994-2005
	pase consulted during the international search (name of	data base and, where practicable, search to	erms used)
C. DOCUMEN	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where ap	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Х	JP 2003-161137 A (Toyota Mot 06 June, 2003 (06.06.03), Par. Nos. [0015], [0016], [00 (Family: none)	-	1-3
X Y	JP 2004-19498 A (Toyota Moto 22 January, 2004 (22.01.04), Par. Nos. [0024] to [0028] & US 2004/0018123 A1 & EP	or Corp.), 1371826 A2	1 2,3
X Y	JP 9-220423 A (Nippon Soken, 26 August, 1997 (26.08.97), Par. Nos. [0010], [0011], [00 (Family: none)		1 2,3
X Further do	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
"A" document de	gories of cited documents: efining the general state of the art which is not considered icular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier applied filing date "L" document w	cation or patent but published on or after the international	"X" document of particular relevance; the c considered novel or cannot be considered when the document is taken alone	laimed invention cannot be
cited to esta	blish the publication date of another citation or other on (as specified)	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive s	
	ferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ablished prior to the international filing date but later than the claimed	combined with one or more other such being obvious to a person skilled in the "&" document member of the same patent fa	documents, such combination art
26 Apri 	l completion of the international search .1, 2005 (26.04.05)	Date of mailing of the international sear 17 May, 2005 (17.05	
	g address of the ISA/ se Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.		Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/002656

C (Continuation)). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	, -	2005/002656
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relev	ant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-202307 A (Nissan Motor Co., Ltd. 25 July, 2000 (25.07.00), Full text (Family: none)),	1-3
P, A			1-3

国際調査報告

Α. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.Cl.⁷ B01D39/14, 53/94, B01J35/04

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ B01D39/14, 53/94, B01J35/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2005年

日本国実用新案登録公報

1996-2005年

日本国登録実用新案公報

1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

c. 関連すると認められる文献

O. 174727 a		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Х	JP 2003-161137 A(トヨタ自動車株式会社)2003.06.06, 段落【0015】,【0016】,【0027】-【0033】 (ファミリーなし)	1-3
X Y	JP 2004-19498 A(トヨタ自動車株式会社)2004.01.22, 段落【0024】-【0028】 & US 2004/0018123 A1 & EP 1371826 A2	1 2, 3
X Y	JP 9-220423 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1997.08.26, 段落【0010】,【0011】,【0019】-【0022】 (ファミリーなし)	1 2, 3

7 C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.2005

国際調査報告の発送日

4 Q

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 特許庁審査官(権限のある職員)

8822

服部 智

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

の4時か田15	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-202307 A (日産自動車株式会社) 2000.07.25, 全文 (ファミリーなし)	1-3
Р, А	JP 2004-76717 A(トヨタ自動車株式会社)2004.03.11, 段落【0024】-【0027】,【0048】 (ファミリーなし)	1-3
• .		
,		